



⑯ 日本国特許庁

# 公開特許公報

特許権 (B)  
(4,000)

昭和 50 年 10 月 13 日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

## 1. 発明の名称

ポリエチレン系樹脂  
熱硬化性樹脂組成物

## 2. 発明者

住所 大阪府泉南郡阪南町鳥取 871-13

氏名 東海林 章夫 (ほか2名)

## 3. 特許出願人

〒174

住所 東京都板橋区坂下 3 丁目 35 番 58 号

名称 (288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川村勝巳

## 4. 添付書類の目録

(1) 明細書

1 適

昭 50.10.13

(2) 説明書 図本

1 適

⑪特開昭 52-47030

⑫公開日 昭 52. (1977) 4. 14

⑬特願昭 50-122438

⑭出願日 昭 50. (1975) 10. 13

審査請求 未請求 (全 6 頁)

庁内整理番号 6737 48

7333 48

6737 48

7333 48

## ⑮日本分類

24B004 C09D 5/00

24B013 C09D 7/06

24B825.1 C09D 3/81

24B815 C09D 3/66

## 識別記号

## 明細書

### 1. 発明の名称

熱硬化性樹脂組成物

### 2. 特許請求の範囲

熱硬化性樹脂 100 重量部及びフッ素化シリコン 0.001

~10 重量部からなる塗料用熱硬化性樹脂組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は塗料用特に粉体塗料用熱硬化性樹脂組成物の塗面改良にフッ素化シリコンを使用するものである。

粉体塗装によつて、金属の表面上にポリエチレン、アクリル樹脂、エポキシ樹脂系等の熱硬化性樹脂組成物を被覆することはよく知られており、特に対公害対策あるいは自動化に適するところから近年装飾的塗装等に広く使用されている。しかし、粉体塗料が溶剤を使用していないところから得られる塗膜は平滑性等、外観上において溶液型塗料

に劣る傾向にある。耐候性が優れる等で近年脚光をあびて

いるポリエチレン及びビニル重合体系は比較的分子量が高く溶融粘度が高く且つ架橋反応が塗料が十分溶融平滑化する前に起るため、特に得られた硬化塗膜は平滑性、光沢、鮮映性に劣り著しくその用途が制限されている。このため各種添加剤が研究され、ケトン樹脂、石油樹脂、ガラス転移点の低いアクリル系重合物、低分子量フッ素化合物等がある程度評価されている。しかし、これら添加剤は平滑化効果がまだ必ずしも十分でなく、又一方硬化塗膜を黄変させたり、塗膜物性の低下、耐候性の低下等を招いたり、種々の欠点があつて満足なものではない。

本発明者等はこれらの点に鑑み試験研究の結果、熱硬化性樹脂に對し特定量のフッ素化シリコンを配合することにより、熱硬化性樹脂本来の優れた塗膜特性を損うことなしに著しく平滑で光沢、鮮映性の優れた塗膜が得られること

を見い出した。更にこのようなフッ素化シリコンは粉体塗料ばかりでなく、通常の有機溶剤溶液系水溶液系及び分散液系の塗料に対しても効果があることも見い出した。

従つて、本発明は熱硬化性樹脂100重量部(以下、部で示す)及びフッ素化シリコン0.001~10部、好ましくは0.01~1部からなる塗料用熱硬化性樹脂組成物に関する。

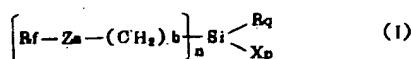
この場合、本発明のフッ素化シリコンの配合量が0.001部未満であると、これらの効果が不十分であるし、反対に10部を超えると塗膜の物理的性質、耐候性等が低下する欠点がある。

熱硬化性樹脂は既に知られており、例えばポリエステル系、ビニル重合体系、エポキシ樹脂系等が挙げられる。ポリエステル系とは多価アルコールと多価カルボン酸とからなるポリエステルに硬化剤を配合したもの、あるいは自己架橋硬化性のポリエステルのことであり、またビニル重合

体系とは水酸基、カルボキシル基、グリジル基、オキサゾル基等の官能基を有するビニル単量体と他のビニル単量体とから成るビニル重合体に硬化剤を配合したもの、あるいはブロキシメチルアミド基の如き自己架橋性官能基を有するビニル重合体あるいはそれらのビニル重合体をエポキシ樹脂、ポリエステル等で変性したものが用いられる。この場合、硬化剤は各重合体の官能基が水酸基の場合、例えばヘキサメトキシメチルメラミン、テトラブロキシベンゾグアミン等のアミノ樹脂、ブロックポリイソシアネート等であるし、カルボキシル基の場合は例えばエポキシ樹脂、ポリオキサゾリン等であるし、またグリジル基の場合は例えば多価カルボン酸、多価フェノール等である。エポキシ樹脂系とはビスフェノール型ジエポキシ樹脂あるいはエステル型等の多価エポキシ樹脂とアミン、酸等の硬化剤を組み合わせたものである。

本発明に於けるフッ素化シリコンとは

構造式



(式中、Bfは3ないし18個の炭素原子を含有するパーコルオロアルキル基であり、

Z2はBfの炭素及び(CH2)bの炭素に結合された二価の結合基であり、

Bは水素、炭素数4以下のアルキル基、及び炭素数4以下のハロアルキル基からなる群のメンバーであり、

Xはハロゲン原子または炭素数4以下のアルキルオキシ基であり、

qは0または1であり、

bは1ないし12の整数であり、

pは1または2であり、

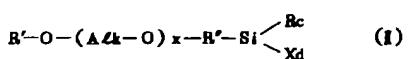
qは1ないし3の整数であり、

qは0,1または2であり、

そして、qとpとの和は4である。)

で示される碳油性単量体と、

構造式



(式中、B'は1ないし20個の炭素原子を含有するアルキル基、水素原子またはアセチル基であり、

A2kは2ないし6個の炭素原子を含有するアルキレン基であり、

xは2ないし100の整数であり、

R'は-OH2-OH2-OH2-、-OH2-OH(OH2)-OH2-、-OO-OH(OH2)-、-OO-O(OH2)- 及び-OH2-からなる群から選ばれた二価の結合基であり、

Bは水素、炭素数4以下のアルキル基、及び炭素数4以下のハロアルキル基からなる群のメンバーであり、

Xはハロゲン原子または炭素数4以下のアルキルオキシ基であり、

cは0,1または2であり、

dは1ないし3の整数であり、

そして、cとdとの和は3である。)

示される親水性单量体とを共加水分解してなるものであり、これ以後ではフッ素化アルキル基とシリコン原子が分子中に共存する界面活性能力を有す「共重合体」と言うことがある。

この望ましい性質を有する共重合体は周知であり、米国特許第5,639,156号に記載されている。

練油性单量体(I)も周知であり、例えば米国特許第5,012,006号、第5,422,131号、および第5,423,254号において述べられている。個々の单量体の例を次に示す。

$\text{O}_2\text{F}_2-\text{SO}_2-\text{N}(\text{O}_2\text{H}_6)-(\text{OH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$  I-1

$\text{O}_2\text{F}_2-\text{OO}_2-(\text{OH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-2
$\text{O}_2\text{F}_2-\text{OH}_2-\text{O}-\text{OH}_2-\text{OH}_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-3
$\text{O}_2\text{F}_2-\text{O}-\text{OH}_2-\text{OH}_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-4
$\text{O}_2\text{F}_2-\text{S}-(\text{OH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-5
$(\text{OH}_2)_2\text{OPO}(\text{OP}_2\text{OP}_2)\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-6
$(\text{OH}_2)_2\text{OPO}(\text{OP}_2\text{OP}_2)\text{O}(\text{OH}_2)\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-7
$\text{O}_2\text{F}_2-\text{OO}-\text{NH}-(\text{OH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-8
$\text{O}_2\text{F}_2-\text{OH}_2-\text{OH}_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-9
$\text{O}_2\text{F}_2-\text{SO}_2-\text{N}(\text{OH}_2)-(\text{OH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-10
$\text{O}_2\text{F}_2-\text{OH}_2-\text{OH}_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-11
$\text{O}_2\text{F}_2-\text{OH}_2-\text{OH}_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-12
$\text{O}_2\text{F}_2-\text{O}-\text{OH}_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-13
$(\text{OP}_2)_2\text{O}-\text{O}-(\text{OH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-14
$(\text{OP}_2)_2\text{O}-\text{O}-(\text{OH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-15
$(\text{OP}_2)_2\text{O}-\text{O}-\text{OH}_2-\text{OH}_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-16
$[(\text{OP}_2)_2\text{O}-\text{O}-\text{OH}_2-\text{OH}_2-\text{OH}_2]_2\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$	I-17
$(\text{OP}_2)_2\text{O}-\text{O}-\text{OH}_2-\text{OH}_2-\text{OH}_2-\text{Si}(\text{OH}_2)_2$	I-18

また、親水性单量体(II)は常法により容易に作られるが、個々の单量体の例を次に与える。

$\text{OH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{OH}_2-\text{O})_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$  II-1

$\text{O}_2\text{H}_2-\text{O}-(\text{OH}_2-\text{OH}_2-\text{O})_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$  II-2

$\text{OH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{OH}_2-\text{O})_2-\text{OH}_2-\text{O}-\text{H}_2-\text{OH}-\text{Si}(\text{CH}_2)_2$  II-3

$\text{OH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{OH}_2-\text{O})_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$  II-4

$\text{O}_{12}\text{H}_{28}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{OH}_2-\text{O})_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{O}_2\text{H}_6)_2$  II-5

$\text{O}_2\text{H}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{OH}_2-\text{O})_2-\text{OH}_2-\text{O}-\text{H}_2-\text{OH}-\text{Si}(\text{CH}_2)_2$  II-6

$\text{OH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{OH}_2-\text{O})_2-\text{OO}-\text{OH}-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$  II-7

$\text{O}_2\text{H}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{OH}_2-\text{O})_2-\text{OO}-\text{OH}-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$  II-8

$\text{OH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{OH}_2-\text{O})_2-\text{OO}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$  II-9

$\text{OH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{OH}_2-\text{O})_2-\text{OO}-\text{O}-\text{H}-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$  II-10

$\text{O}L_2-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{OH}_2-\text{OH}_2-\text{O})_2-(\text{OH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$  II-11

$\text{O}L_2-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{OH}_2-\text{OH}_2-\text{O})_2-(\text{OH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH}_2)\text{O}L_2$  II-12

このような共重合体(フッ素化シリコン)はシロキサン重合体を作ることにおいて用いられる従来の重合法により造られる。即ち、それは練油性单量体と親水性单量体との混合物を加水分解することによる。該共重合体の構造は選ばれる单量体の本質に依存して変る。

本発明の共重合体を作ることにおいて、両单量体の割合は練油性单量体中のペーフルオロアルキル基の炭素原子の数、親水性单量体中のアルキレンオキシ基の数、及び共重合体中に所望される性質のような要素に依存して変りうる。

しかし、一般に单量体は練油性单量体1モルにつき親水性

单量体約0.1ないし3モルの比率で用い、かつ共重合体が少なくとも5重量% (以下、単に%と略称する) のフッ素好ましくは10%ないし40%のフッ素を含有するようする。

本発明の共重合体は、上記疎油性单量体と親水性单量体および両者の基本的反応体と異なる一個または一組より多い单量体の共重合により作られる共重合体をも包含する。

こうして合成された共重合体の分子量は約4000～200,000の範囲内にはいる。

熱硬化性樹脂とフッ素化シリコンを常法により均一に混合することによつて容易に本発明の樹脂組成物が製造されるが、フッ素化シリコンの配合方法には特に制限はなく、樹脂の製造時に配合してもよいし、また熱硬化性樹脂に樹脂その他の光沢剤を配合する際に同時に配合してもよい。

本樹脂組成物は特に粉体塗料として用いることが好ましい。

本発明の樹脂組成物から粉体塗料を調整するには、あらかじめ溶融混練した該樹脂組成物に樹脂、光沢剤、添加剤等の如き配合成分を投入して溶融混練し、冷却したち粉碎する方法、或いは該樹脂組成物と配合成分との混合物を溶融混練し、冷却後粉碎する方法、或いは溶剤中で該樹脂組成物と配合成分とを混合してスプレードライヤー処理する方法等のいずれでも可能である。粉体塗料の塗布法としては、静電塗装、流動浸漬塗装等の如き公知の方法をいずれも採用できる。

以下に本発明を実施例に従つて説明する。

#### 実施例 1

温度計、攪拌器、遠心冷却器を備えた反応器中にキシレン70部、ローブチルアルコール3.0部を加え100℃に

加熱し、そこへメタアクリル酸メチル3.5部、ステレン3.0部、ブチルメタクリレート2.0部、ターヒドロキシエチルメタクリレート1.5部、メタクリル酸2部、テオグリコール酸1部、アゾビスイソブチロニトリル3部、キュンヒドロパーオキサイド2部を徐々に加え、同温度に10時間保持して得られた溶液を減圧(50～100mmHg)にて溶剤を逐次的に抜きながら200℃まで昇温し、軟化点114℃の樹脂を得た。この樹脂85部にキシレンジシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物をメタノールでブロウクしたブロウク化物1.5部、酸化チタン5.0部、ジブチルテンオキサイド1部及びフッ素化シリコンとして前述のI-14とII-1を3:1のモル比で加水分解したもの0.2部を添加し、スーパーミキサーにて混合し、押出機にて120℃で混練後、冷却粉碎した。

得られた粉体塗料を静電塗装により鋼板に塗布し、220

℃で30分焼付け硬化させた。

得られた塗膜はピンホール、クレーターは全くなく、平滑性、鮮映性に優れており、光沢( $\angle 60^\circ$ 反射)90、エリクセン7回、耐衝撃性500g×30cm、船錨硬度3～4H、トルエンラビング100回異常なしと物理的、化学的性質にも優れていた。

#### 実施例 2

フッ素化シリコンとしてI-14とII-1を2:1のモル比で加水分解したもの0.3部を添加する以外は実施例1と全く同様にして塗膜を得た。塗膜はピンホールもクレーターも全くなく、平滑性、鮮映性に優れており、光沢( $\angle 60^\circ$ 反射)8.8、エリクセン7回、耐衝撃性500g×30cm、船錨硬度3～4H、トルエンラビング100回異常なしと物理的、化学的性質にも優れていた。

## 実施例 3

ステレン 3.5 部、グリシジルメタクリレート 1.0 部、  
 $\beta$ -メチルグリシジルメタクリレート 1.0 部、イソブチル  
 メタクリレート 4.5 部、キシレン 7.0 部、ローブタノール  
 3.0 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部、*tert*-ブチ  
 ルバーベンゾエート 1 部から成る混合物を 80℃ にて 1 時間  
 保溫し 30 分間で 100℃ として 7 時間同溫度に保つた後、  
 溶剤を除去して軟化点 100℃、分子量 7000 の重合体を得た。

該重合体 8.5 部、1,10-デカンジカルボン酸 1.5 部、  
 実施例 2 で使用したフッ素化シリコン 0.5 部及び酸化チタ  
 ン 5.0 部を加熱三本ロールにて 100℃ で 3 分間混練後  
 150 メッシュの金網で分離して 1.50 メッシュ以下の粉  
 体を得た。

この粉体を静電吹付塗装にて軟鋼板に塗布し 200℃

20 分間焼付け、塗膜を得た。

塗膜はピンホール、クレーターも全くなく、平滑性、鮮  
 暁性に優れており光沢 ( $\angle 60^\circ$  反射) 87、エリクセン  
 77 であった。

## 比較例 1

実施例 1 において、フッ素化シリコンを使用しない以外  
 は全く同様に行なつたが、塗膜はクレーターが発生し、著  
 しい波紋であった。

## 実施例 4

ジメチルテレフタレート 6.959 部 (40.39%)、1,3  
 -ブチレングリコール 3.228 部 (40.40%)、酢酸カド  
 ミウム 0.03 部を、生成するメタノールを連續的に系外に  
 除去しながら 5 時間かけて 150℃ から 210℃ まで昇温  
 した後、テレフタル酸 13.41 部 (2.10%)、1,6-ヘ  
 キサンジオール 10.58 部 (10.11%)、ジブチルテンオ

キサイド 0.05 部及び少量のキシレンを加え、水を共沸に  
 より系外に除去しながら 220℃ にて約 1.8 時間加熱し、軟  
 化点 98℃、数平均分子量 7000、水酸基価 1.3 (KOHmg/g)  
 酸価 5 (KOHmg/g) のポリエステルを得た。

このポリエステル 9.5 部にヘキサメトキシメチルメラミ  
 ン 5 部、酸化チタン 5.0 部及び前述の I-14 と I-11  
 を 3:1 のモル比で加水分解したフッ素化シリコン 0.2 部  
 を加え加熱三本ロールにて 120℃ で 1.5 分間混練後、  
 冷却粉碎した。得られた粉体塗料を静電塗装により鋼板に  
 塗布し 190℃ で 30 分焼付け硬化させた。得られた塗膜  
 はクレーター、ピンホールも全くなく、平滑性、鮮映性に  
 優れており、光沢 ( $\angle 60^\circ$  反射) 95、エリクセン 57、  
 耐衝撃性 5000g × 50cm、鉛筆硬度 3~4 H、トルエン  
 ラビング 100 回異常なしと物理的、化学的性質にも優れ  
 ていた。

## 実施例 5

ジメチルテレフタレート 19.4 部、ネオベンチルグリコ  
 ール 2.20 部及び酢酸亜鉛 0.1 部を生成するメタノールを  
 連續的に系外に除去しながら 5 時間かけて 150℃ から  
 210℃ まで昇温した後、イソフタル酸 2.04 部及びジブ  
 チルテンオキサイド 0.05 部を加え、水を系外に除去しな  
 がら 240℃ で約 5 時間反応させ、酸価 7.5、水酸基価  
 2.4、分子量 1100 の中間体ポリエステル (I) を得た。

この中間体ポリエステル (I) 1000 部にエピクロン  
 850 (大日本インキ化学製エポキシ当量 19.0)  
 2.60 部とキシレン 1.00 部を加え 120℃ にて 1.2 時間  
 反応させた後 180℃ 2.0 mmHg で脱溶剤し、固形分約  
 100% とした。得られたポリエステル (II) 1000 部に  
 無水トリメリクト酸 1.71 部を加え 200℃ にて 2 時間反  
 応させ、酸価 8.5、分子量 5000、軟化点 108℃ のポリ

エステル(II)を得た。ポリエステル(II)100部、トリグリシジルイソシアヌレート15部、酸化チタンB-820(石原産業物製)40部及び前述のI-10とI-3を2:1のモル比で加水分解したフッ素化シリコン1部を熱ロールで100°C×10分間混練した後、200メッシュ全通に粉碎し鋼板に静電吹付塗装後、180°C×20分間焼付けした。

得られた塗膜は光沢( $\angle 60^\circ$ 反射)88、エリクセン5m、耐衝撃性 $500\text{g} \times 30\text{cm}$ 、平滑性良好でクレーター、ピンホールもなかつた。

#### 比較例 2

実施例5においてフッ素化シリコンを使用しない以外は全く同様にして塗膜を得た。塗膜は全面にクレーターが発生しており、平滑性及び鮮映性に著しく劣つていた。

#### 実施例 6

温度計、攪拌器、還流冷却器を備えた反応器に無水フタル酸26部、アジビン酸7部、トリメチロールプロパン13部、ネオペンチルグリコール50部及び安息香酸16部を加え200°Cで16時間加熱反応後、キシレンで希釈し、不揮発分70%、粘度I-T、酸価90のオイルフリーアルキド樹脂を得た。このオイルフリーアルキド樹脂70部に商品名スーパーべックミンJ-820(大日本インキ化学物製ブチルエーテル化メラミン樹脂)42部、実施例2で使用したフッ素化シリコン0.005部及び酸化チタン60部を加え三本ロールで練肉した。

得られた塗料を鋼板に塗装し140°C×20分焼付け硬化させた。得られた塗膜は光沢、鮮映性が良く、クレーター、ピンホールも全くなかった。

#### 実施例 7

ブチルセロソルブ70部にステレン30部、アクリル酸エチル51部、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート4部、アクリル酸10部及びアソビスイソブチロニトリル2部を徐々に滴下し、120°Cで10時間反応させ、次いでトリエチルアミン16部を加えて中和し、更に水30部を加えて不揮発分50%、粘度8-Tの水溶性アクリル樹脂を得た。この水溶性アクリル樹脂80部に商品名ウォーターソルB-695(大日本インキ化学物製水溶性メチルエーテル化メラミン樹脂)18部及び酸化チタン50部を加えてよく練肉した。

得られた水溶性塗料100部に実施例2で使用したフッ素化シリコン0.005部を混合した後、鋼板に塗装して140°C×30分焼付けした。得られた塗膜はワキ、ハシキ、ピンホールがなく平滑であつた。

#### 5. 前記以外の発明者

住所 大阪府泉南郡熊坂町大字大久保920-110  
氏名 村上陽一  
住所 大阪府高石市高崎浜4丁目5番7号  
氏名 馬場俊彦